

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Senyawa Kompleks

##### 2.1.1 Pembentukan Senyawa Kompleks

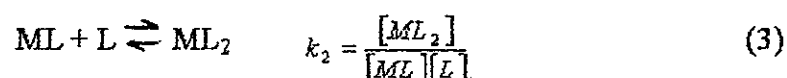
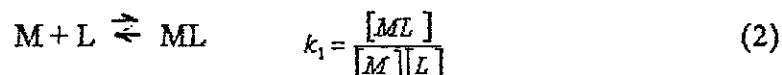
Intisari proses pembentukan senyawa kompleks koordinasi adalah penggunaan bersama satu atau lebih pasangan elektron oleh ligan dan ion logam. Tergantung pada susunan elektronnya, ion logam tersebut dapat berikatan dengan sejumlah ligan. Jumlah ligan yang dapat diikat oleh ion logam disebut bilangan koordinasi senyawa kompleks. Untuk sebuah ion logam M dan ligan L, pembentukan senyawa kompleks dapat dituliskan sebagai berikut : <sup>(6)</sup>



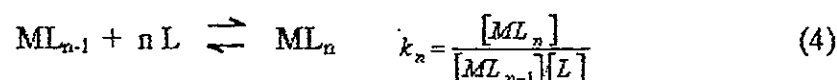
Bilangan koordinasi senyawa kompleks dinyatakan oleh n.

##### 2.1.2. Kestabilan Senyawa Kompleks.

Secara kuantitatif, kestabilan kompleks dapat dinyatakan dengan tetapan kestabilan. Untuk reaksi pembentukan kompleks antara ion logam M dan ligan L, sistem kesetimbangan yang terjadi dan tetapan kestabilan kompleks dapat dinyatakan sebagai berikut : <sup>(6,7)</sup>

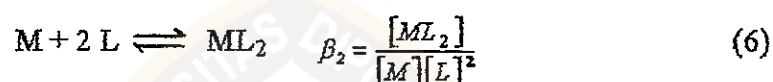
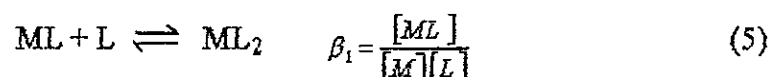


secara umum :

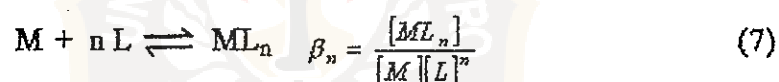


Dengan n adalah bilangan koordinasi tertinggi dari senyawa kompleks, [L] konsentrasi ligan bebas dalam larutan, serta [ML], [ML<sub>2</sub>], ..., [ML<sub>n</sub>] masing-masing menyatakan konsentrasi dari setiap spesies kompleks yang ada.

Cara lain untuk menyatakan hubungan kesetimbangan adalah :



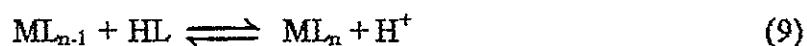
secara umum :



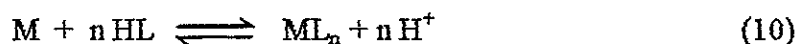
Tetapan kestabilan bertahap dan tetapan kestabilan total masing-masing dilambangkan dengan K<sub>n</sub> dan β<sub>n</sub>. Antara tetapan kestabilan bertahap dan tetapan kestabilan total berlaku : <sup>(7)</sup>

$$\beta_n = K_1 K_2 K_3 \dots K_n \quad (8)$$

Untuk reaksi pembentukan kompleks antara ion logam dan ligan yang dapat terprotonasi menurut reaksi berikut : <sup>(8)</sup>



atau



Tetapan kestabilan dapat dinyatakan :

$$*K_n = [ML_n] [H^+] / [ML_{n-1}] [HL] \quad (11)$$

$$* \beta_n = [ML_n] [H^+]^n / [M] [HL]^n \quad (12)$$

Tetapan-tetapan tersebut adalah campuran, yaitu hasil kali antara tetapan kestabilan dan tetapan keasaman ( $K_a$ ).

$$*K_n = K_n \cdot K_a \quad (13)$$

$$*\beta_n = \beta_n \cdot K_a^n \quad (14)$$

### 2.1.3. Reaksi Samping dalam Pembentukan Kompleks.

Telah diketahui bahwa tidak ada proses pembentukan kompleks yang dapat berlangsung sempurna tanpa diganggu oleh berbagai reaksi samping. Bahkan, reaksi utama yang diharapkan tidak dapat berlangsung sama sekali karena adanya reaksi samping tersebut. Reaksi samping disebabkan oleh adanya senyawa lain seperti ligan, anion atau ion-ion logam dalam larutan.

Gangguan terbesar yang sering dijumpai dalam larutan berair adalah adanya ion hidronium dan ion hidroksida. Pasangan elektron pada ligan menyebabkan ligan dapat bertindak sebagai basa. Sifat basa ligan tersebut mengakibatkan terjadinya pengikatan ion hidrogen oleh ligan, sehingga timbul persaingan antara ion hidrogen dan ion logam untuk mendapatkan pasangan elektron dari ligan.

Beberapa ion logam yang mempunyai jari-jari ion kecil dan tingkat oksidasi tinggi dapat membentuk kompleks-hidroksida, meski dalam larutan yang bersifat asam. Ligan-ligan lain dapat pula bergabung dengan ion logam membentuk

kompleks, sehingga menghalangi ion logam tersebut dalam reaksi utama (reaksi pembentukan kompleks utama).

#### 2.1.4 Tetapan Kestabilan Kondisional

Tetapan kestabilan yang memperhitungkan adanya reaksi-reaksi samping dikenal sebagai tetapan kestabilan kondisional. Pengaruh adanya reaksi samping dari ligan maupun ion logam terhadap tetapan kestabilan kondisional dapat dinyatakan dengan koefisien reaksi samping.

Salah satu reaksi samping yang sering dijumpai dalam pembentukan kompleks adalah reaksi antara ligan dan ion hidrogen. Selain yang telah membentuk kompleks, bentuk ligan yang ada dalam larutan adalah :  $L, HL, H_2L, \dots, H_nL$ .

Sehingga konsentrasi total ligan selain yang telah membentuk kompleks dengan ion logam adalah :

$$C_{L,H} = [L] + [HL] + [H_2L] + \dots + [H_nL] \quad (15)$$

Perbandingan konsentrasi ligan bebas  $L$  terhadap konsentrasi total ligan yang tidak berikatan dengan ion logam dinyatakan sebagai koefisien reaksi samping ligan dengan ion hidrogen. Koefisien tersebut adalah :

$$\alpha_{L,H} = \frac{[L]}{[L] + [HL] + [H_2L] + \dots + [H_nL]} = \frac{[L]}{C_{L,H}} \quad (16)$$

Substitusi  $[L]$  dari persamaan (4) dan (7) dengan  $[L]$  dari persamaan (16) menghasilkan :

$$K'_n = \alpha_{L,H} K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}]C_{L,H}} \quad (17)$$

$$\beta_n' = (\alpha_{L,H})^n \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] (C_{L,H})^n} \quad (18)$$

Lambang  $K_n'$  dan  $\beta_n'$  menyatakan tetapan kestabilan kondisional bertahap dan tetapan kondisional total.

## 2.2 Adsorpsi

Adsorpsi adalah merupakan fenomena permukaan dimana zat dari larutan atau fasa gas ditarik pada permukaan dan dipertahankan dengan gaya fisik atau kimia. Adsorpsi dapat terjadi pada permukaan padatan ataupun cairan. Adsorpsi dapat meliputi satu atau lebih lapisan molekul teradsorpsi, tergantung permukaan dan gaya yang terlibat. Adsorpsi bergantung pada jenis dan luas areal permukaan.<sup>(9)</sup> Oleh karena itu, untuk beberapa bahan, semakin besar luas permukaan maka semakin besar adsorpsi.

### 2.2.1 Adsorpsi Secara Fisik dan Kimia

Adsorpsi dapat dibedakan menjadi dua jenis utama, adsorpsi secara fisik dan secara kimia. Gaya yang ada pada adsorpsi secara fisik adalah relatif lemah dan dikenal sebagai gaya van der Waals. Pada adsorpsi secara kimia molekul teradsorpsi diikat dengan gaya kovalen seperti yang terjadi pada atom-atom dalam molekul.

Konsep adsorpsi secara kimia menerangkan bahwa setelah tertutup dengan lapisan tunggal, maka permukaan akan menjadi jenuh. Adsorpsi selanjutnya hanya terjadi di atas lapisan yang ada dan biasanya berupa adsorpsi secara fisik.

Langmuir menekankan bahwa adsorpsi secara kimia adalah meliputi pembentukan satu lapis tunggal.<sup>(10)</sup> Adsorpsi secara kimia ini tidak akan hilang sebelum pembentukan lapis tunggal pada permukaan selesai.<sup>(11)</sup>

### 2.2.2 Isoterm Adsorpsi Langmuir Sederhana

Untuk keadaan paling sederhana, yaitu ketika molekul adsorbat menempati satu sisi aktif dan tidak mengalami dissosiasi, proses reaksi yang terjadi dapat dituliskan sebagai berikut :<sup>(10)</sup>



Lambang  $\begin{array}{c} | \\ -S- \end{array}$  mewakili satu sisi aktif pada permukaan yang dapat tertutupi oleh satu molekul adsorbat A.

Jika  $\theta$  dinyatakan sebagai fraksi permukaan yang tertutup oleh molekul adsorbat, persamaan Langmuir pada keadaan kesetimbangan dapat dituliskan :

$$\theta = \frac{K C}{1 + K C} \quad (20)$$

Dengan K adalah konstanta kesetimbangan adsorpsi dan C adalah konsentrasi adsorbat pada saat keseimbangan.

Jumlah mol adsorbat yang teradsorpsi per gram adsorben adalah sebanding dengan  $\theta$  untuk satu jenis adsorben tertentu dan dapat dituliskan :<sup>(10)</sup>

$$\frac{x}{w} = N_m \theta \quad (21)$$

atau

$$\frac{x}{w} = N_m \frac{K C}{1 + K C} \quad (22)$$

dan setelah persamaan ditata ulang, maka akan didapatkan persamaan linier sebagai berikut : <sup>(9)</sup>

$$\frac{C}{\left(\frac{x}{w}\right)} = \frac{1}{N_m K} + \frac{C}{N_m} \quad (23)$$

Dengan x menyatakan jumlah mol adsorbat yang teradsorpsi oleh w gram adsorben pada kesetimbangan. Konstanta  $N_m$  adalah harga pada saat adsorpsi lapis tunggal sudah jenuh (mol/g) dan tidak bergantung pada temperatur. Pengeplotan

$\left\{ \frac{C}{\left(\frac{x}{w}\right)} \right\}$  terhadap C akan menghasilkan garis lurus, dimana adsorpsi mengikuti

persamaan Langmuir.

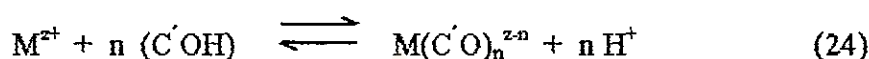
### 2.2.3 Adsorpsi Pada Karbon Aktif

Karbon aktif mempunyai afinitas terhadap senyawa-senyawa organik dan telah digunakan secara luas untuk menghilangkan kontaminan-kontaminan organik dari air limbah. Walaupun demikian, karena sebagian besar permukaan karbon aktif adalah non polar, adsorpsi terhadap zat-zat elektrolit anorganik menemui kesulitan.<sup>(1)</sup>

Salah satu teori yang dapat dipakai untuk menjelaskan adsorpsi zat-zat anorganik secara kuantitatif adalah teori pembentukan kompleks permukaan.<sup>(3)</sup>

Dalam teori ini gugus-gugus fungsi pada permukaan karbon yang telah terhidrasi diperlakukan sama seperti halnya gugus-gugus fungsi amfoter dalam poly-elektrolit, yaitu sebagai bahan pembentuk kompleks. Gugus-gugus fungsi pada permukaan karbon dalam media air dipandang sebagai sebuah kelat.

Untuk sebuah kompleks permukaan n-dentat, kesetimbangan yang terjadi dapat dituliskan sebagai berikut :



Dengan C'OH mewakili satu gugus hidroksa permukaan pada karbon aktif dan n mewakili jumlah gugus hidroksa yang terikat pada satu ion logam  $M^{z+}$ .

Dengan membatasi pada tetapan kestabilan kompleks permukaan yang teramati,  $*\beta_n^s$ , maka :

$$*\beta_n^s = \frac{[M(C'O)_n^{z-n}][H]^n}{[C'OH]^n[M^{z+}]} \quad (25)$$

Tetapan kestabilan  $*\beta_n^s$  dapat ditentukan dengan pengukuran secara langsung dari  $[M(C'O)_n^{z-n}]$  yang merupakan konsentrasi ion logam  $M^{z+}$  yang teradsorpsi.

Karena  $*\beta = \beta_n^s \cdot K_a^n$ , maka tetapan kestabilan kompleks dapat pula dinyatakan sebagai :

$$\beta_n^s = \frac{[M(C'O)_n^{z-n}]}{[M^{z+}][C'O^-]^n} \quad (26)$$

atau sebagai tetapan kestabilan kondisional,  $\beta_n^s$  :



$$\beta_n' = \beta_n^s \alpha_L^n = \frac{[M(C'O)_n]^{z-n}}{[M^{z+}]C_L^n} \quad (27)$$

dengan  $\alpha_{L,H}$  dan  $C_{L,H}$  masing-masing menyatakan koefisien reaksi samping ligan dan konsentrasi gugus hidroksida total yang tidak berikatan dengan logam.

Setelah ditata ulang, bentuk logaritma dari persamaan (27) dapat dituliskan kembali sebagai berikut :

$$\log \frac{[M(C'O)_n]^{z-n}}{[M^{z+}]C_L^n} = \log \beta_n^s + n \log C_L \quad (28)$$

## 2.3 Karbon Aktif

Karbon aktif adalah karbon yang telah diaktifkan, sehingga mempunyai daya serap yang tinggi terhadap zat warna, zat berbau, zat beracun, dan sebagainya. Daya serap yang tinggi dari karbon aktif ini disebabkan luas permukaannya yang besar, yaitu 300-2500 m<sup>2</sup>/g.<sup>(13)</sup>

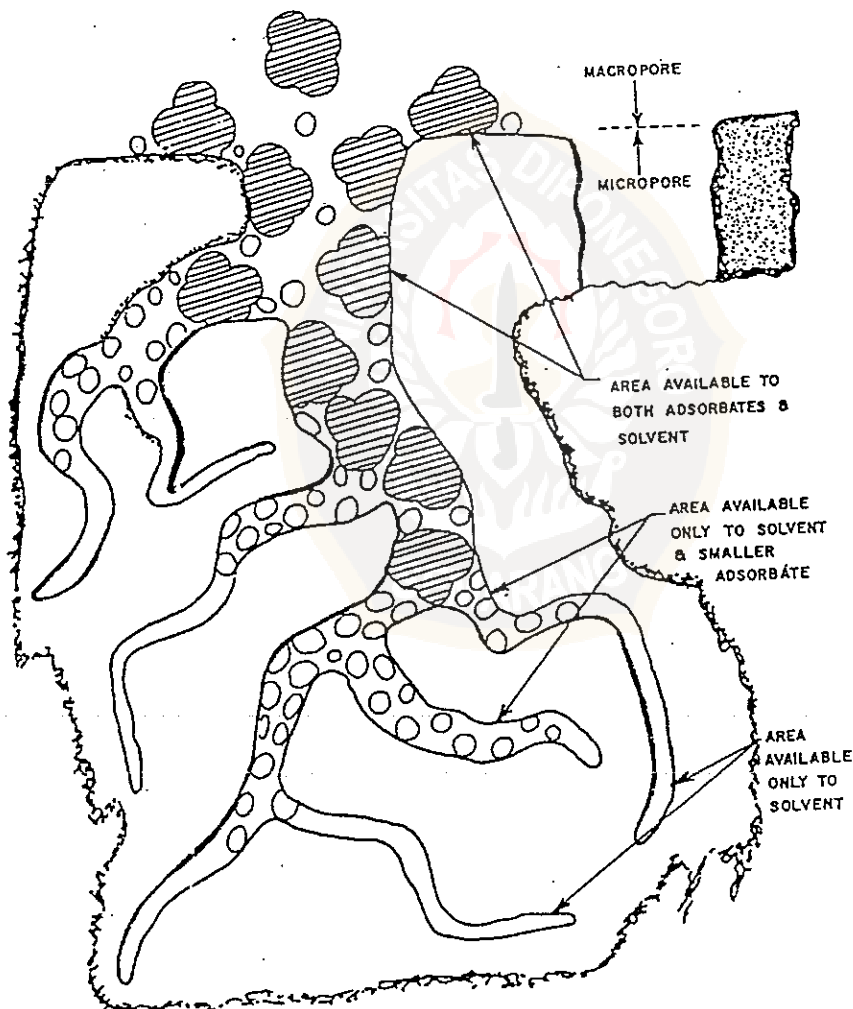
Secara umum karbon aktif dapat dibagi menjadi dua jenis, yaitu jenis bubuk dan jenis butiran. Karbon aktif jenis bubuk digunakan untuk adsorpsi dalam larutan, seperti misalnya dalam penghilangan warna, sedang jenis butiran digunakan untuk adsorpsi gas atau uap.

### 2.3.1 Struktur Pori Karbon Aktif

Ditinjau dari distribusinya, struktur pori karbon aktif dapat dibagi menjadi tiga kelas utama.<sup>(14)</sup> Pori-pori tersebut adalah mikropori ( $2r < 20 \text{ \AA}$ ), mesopori ( $20 < 2r < 500 \text{ \AA}$ ) dan makropori ( $2r > 500 \text{ \AA}$ ), dimana  $r$  adalah menyatakan jari-

jari pori. Mikropori terbagi menjadi dua sub kelas, yaitu ultra mikropori ( $2r < 7\text{\AA}$ ) dan super mikropori ( $7\text{\AA} > 2r > 2\text{\AA}$ ).

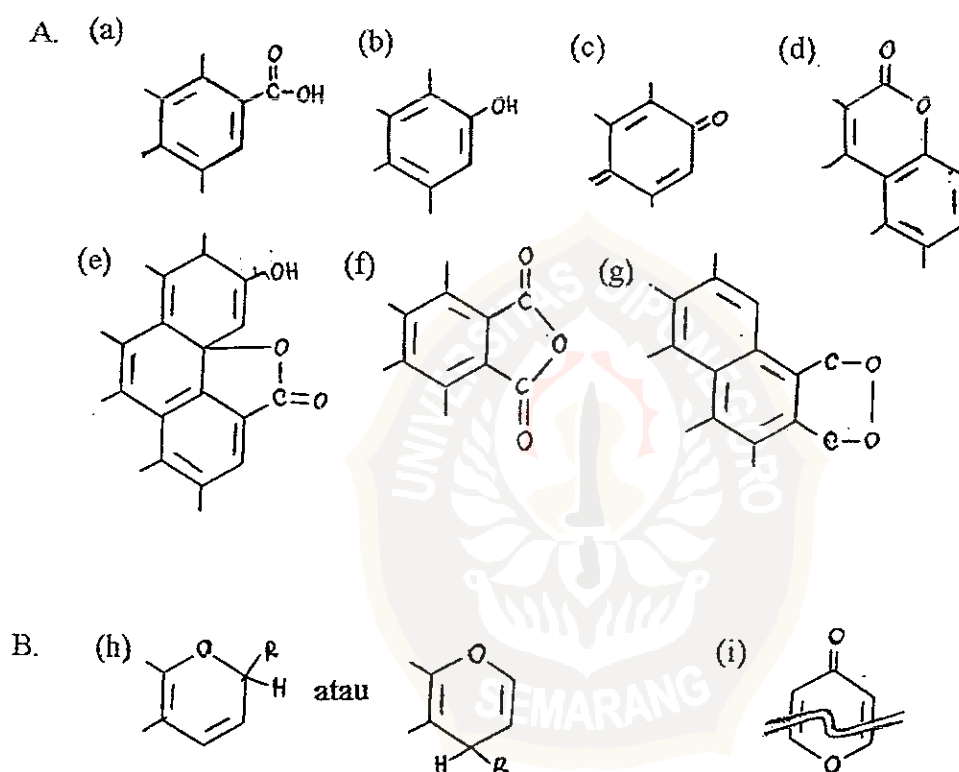
Struktur pori, seperti luas permukaan, merupakan faktor utama dalam proses adsorpsi<sup>(12)</sup>. Distribusi ukuran pori menentukan distribusi ukuran molekul yang dapat masuk dalam partikel karbon untuk diadsorpsi. Gambar II.1 memberikan ilustrasi pengaruh ukuran molekul terhadap kemudahan molekul tersebut masuk dalam pori.



Gambar II.1 : Ilustrasi pengaruh ukuran pori karbon terhadap adsorpsi<sup>(1)</sup>

### 2.3.2 Struktur Kimia Peramkaan Karbon Aktif

Sifat adsorpsi karbon aktif tidak hanya ditentukan oleh struktur porinya, tetapi juga oleh komposisi kimianya. Sifat kimia karbon aktif sepenuhnya ditentukan oleh jenis dan jumlah heteroatom yang terikat pada permukaan. Heteroatom tersebut adalah hidrogen, oksigen, nitrogen dan sulfur<sup>(3,14,15)</sup>



Gambar II.2 : Jenis-jenis gugus fungsi dengan hetero atom oksigen pada permukaan karbon aktif : (a-f) gugus fungsi bersifat asam, (h-i) gugus fungsi bersifat basa<sup>(3, 15)</sup>

Unsur-unsur hetero atom tersebut, terutama oksigen, terikat pada atom-atom karbon membentuk gugus fungsi tertentu. Gugus-gugus fungsi tersebut

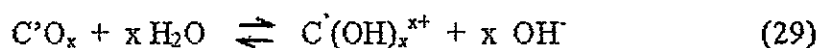
untuk golongan asam adalah : gugus (a) karboksilat, (b) hidroksi fenol, (c) quinon tipe karbonil, (d) normal lakton, (e) lakton tipe fluoresein, (f) anhidrida karboksilat dan (g) peroksida siklis. Gugus-gugus yang termasuk golongan basa adalah (h) kromene dan (i) struktur seperti piron. <sup>(3,14,15)</sup>

Disamping heteroatom yang terikat pada permukaan, karbon aktif juga mengandung mineral-mineral yang terdapat dalam pori-pori karbon aktif yang disebut abu. Abu tidak terikat secara kimia pada permukaan karbon. Kandungan abu dalam karbon aktif bergantung pada jenis bahan dasarnya, yaitu meliputi oksida-oksida dan dalam jumlah kecil sulfat, karbonat serta senyawa-senyawa lain dari besi, aluminium, dan magnesium. Abu dapat dihilangkan dari karbon dengan cara merendam karbon aktif dalam asam <sup>(13,15)</sup>

### 2.3.3 Sifat Asam-Basa

Banyak padatan, khususnya karbon aktif, diketahui mempunyai gugus-gugus fungsional pada permukaannya. Gugus fungsional menentukan sifat karbon selama pemakaian. Beberapa gugus fungsi yang ada memiliki sifat asam dan atau basa. Karakter ini diyakini terlokalisasi sebagai sisi-sisi aktif (specific sites). <sup>(16)</sup>

Menurut metode yang dikembangkan oleh Huang dan Stum gugus fungsi permukaan karbon berubah setelah mengalami hidrasi dan menghasilkan kenaikan pH larutan. Reaksi hidrasi yang terjadi adalah : <sup>(3)</sup>



Dengan asumsi bahwa gugus-gugus hidroksida permukaan adalah identik satu sama lain dan bersifat amfoter, perilaku asam-basa gugus hidroksida permukaan dapat diekspresikan sebagai berikut :



Untuk permukaan yang bermuatan positif, dan



Untuk permukaan yang bermuatan negatif.

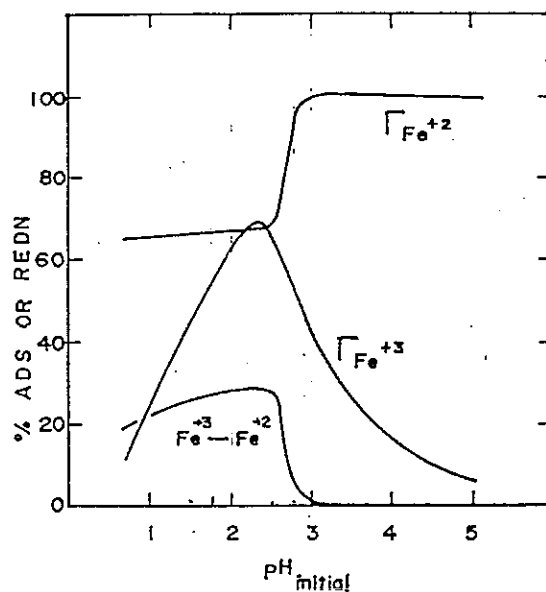
Tetapan keasaman permukaan intrinsik,  $K'_{\text{int}}$  dan  $K^2_{\text{int}}$  diekspresikan menurut persamaan berikut :

$$K'_{\text{int}} = \frac{[\text{C}'\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{C}'\text{OH}_2^+]} \quad (32)$$

$$K^2_{\text{int}} = \frac{[\text{C}'\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{C}'\text{O}^-]} \quad (33)$$

#### 2.3.4 Adsorpsi Besi Pada Karbon Aktif

Karbon aktif telah digunakan untuk pengolahan limbah besi. Dari penelitian yang telah dilakukan, diketahui bahwa pH merupakan faktor terpenting dalam adsorpsi ion besi. Adsorpsi ion besi (II) meningkat tajam pada pH 2,5 dan mencapai nilai maksimal yang tetap pada pH  $\geq 3,0$ . Selain itu, adsorpsi ion besi (III) memberikan hasil yang lebih rendah bila dibandingkan dengan ion besi (II). Penelitian menunjukkan bahwa ion besi (III) dapat direduksi menjadi ion besi (II) pada pH < 3. <sup>(3)</sup> Grafik II.1 memperlihatkan hubungan antara jumlah ion besi yang teradsorpsi terhadap pH.



Grafik II.1 : Pengaruh pH terhadap adsorpsi ion besi <sup>③</sup>

## 2.4 Besi

### 2.4.1 Struktur Elektronik dan Tingkat Oksidasi Besi

Besi dengan nomor atom 26 mempunyai konfigurasi elektron  $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$ . Besi membentuk kation dengan melepaskan elektron-elektron pada kulit 4 s dan satu elektron dari kulit 3d. Bilangan oksidasi positif dari besi adalah +2 dan +3.

Sub kulit d yang terisi setengah penuh, dengan satu elektron pada masing-masing dari kelima orbital 3d, memperlihatkan kestabilan yang unik. Karena alasan ini, ion besi (II) dapat dengan mudah dioksidasi menjadi ion besi (III), yang melibatkan perubahan konfigurasi dari  $3d^6$  menjadi  $3d^5$  yang lebih stabil.<sup>(17)</sup>

Karena mudahnya teroksidasi menjadi ion besi (III), ion besi (II) merupakan zat pereduksi yang kuat. Hal ini semakin nyata dengan berkurangnya keasaman larutan. Dalam suasana netral atau basa, oksigen dari atmosfer akan

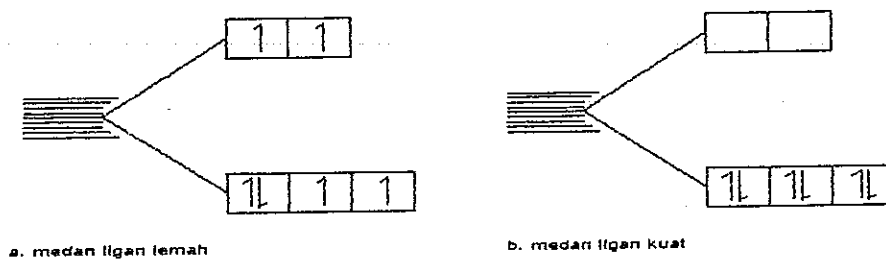
mengoksidasi ion besi (II). Oleh karena itu, larutan besi (II) harus dibuat sedikit asam bila akan disimpan dalam waktu yang agak lama.<sup>(18)</sup>

Keadaan bilangan oksidasi +2 dari besi dapat diperoleh pada garam ferro ammonium sulfat,  $\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Garam ferro ini sering digunakan sebagai senyawa standar dalam analisa volumetri.<sup>(19)</sup>

## 2.4.2 Senyawa Kompleks Besi

Ion besi (II) dapat membentuk banyak senyawa kompleks. Kebanyakan berupa kompleks oktahedral. Walaupun demikian, terdapat beberapa kompleks halida dengan struktur tetrahedral  $[\text{FeX}_4]^{2-}$ .

Ion besi (II) mempunyai konfigurasi elektron  $d^6$ . Kompleks oktahedral dengan ligan medan lemah mempunyai penataan high spin dengan empat elektron tak berpasangan. Ligan medan kuat seperti  $\text{CN}^-$  dan 1,10-fenantrolin menghasilkan spin berpasangan. Hal ini membuat kompleks tersebut lebih stabil karena mempunyai energi stabilisasi medan ligan yang lebih besar. Spin berpasangan juga menjadikan kompleks bersifat diamagnetik.



Gambar II.3 : Pengaruh kuat ligan terhadap penataan elektron orbital d ion besi (II)<sup>(19)</sup>

Ion besi (III) memperlihatkan pembentukan kompleks yang lebih baik, dimana ligan terkoordinasi lewat atom oksigen disamping juga nitrogen. Kompleks dengan kelat lewat atom N seperti dipiridin dan 1,10-fenantrolin terbentuk tetapi kurang stabil. Hal ini disebabkan karena adanya spin berpasangan.

### 2.4.3 Penentuan Besi

Kolorimetri merupakan metode yang lebih disukai untuk menentukan sejumlah kecil dari besi. Pereaksi seperti 1,10-fenantrolin dapat digunakan untuk mendeteksi besi pada konsentrasi 0,0001-2%. Untuk konsentrasi dibawah beberapa ppb dapat digunakan pereaksi yang lebih sensitif seperti 4,7-difenil-1,10-phenantrolin (bathophenantrolin).<sup>(20)</sup>

Kompleks berwarna merah dari  $\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3^{2+}$  terbentuk oleh penggabungan antara ion besi (II) dengan 1,10-fenantrolin. Absorbansi larutan berwarna yang dihasilkan ditentukan dengan spektrofotometer. Hidroksilamin (sebagai garam hidroklorida) ditambahkan untuk mereduksi ion besi (II) bila ada mempertahankan keadaan tersebut.<sup>(20,21)</sup> Reaksi pembentukan kompleks yang terjadi adalah :

